

Our Ref.:

KOY-18



03-10-04 *more*

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

-----x
In re Application of:

N. Sasa

Serial No.: 10/774,733

Filed: Feb. 9, 2004

For: ACTIVE ENERGY RAY CURABLE COMPOSITION
-----x

March 9, 2004

Commissioner of Patents
P.O. BOX 1450
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as
Provided by 35 U.S.C. 119.

2V404/661034S
March 9, 2004
"Express Mail" mailing label No.

Date of Deposit
I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to Addressee"
service under 27 CFR 1.10 on the date indicated
above and is addressed to the Commissioner for
Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22231-1450

Respectfully submitted,

Donald C. Lucas
MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI
Attorneys for Applicants
475 Park Avenue South
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Shalomeagary

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent

Application No.: 2003-045576 filed Feb. 24, 2003 and
2003-200385 filed July 23, 2003.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 2 3 日
Date of Application:

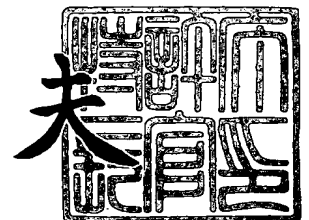
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 0 0 3 8 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 2 0 0 3 8 5]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 6 5 8 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2658961

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
B41M 5/00
C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカメディカルアンドグ
ラフィック株式会社内

【氏名】 左々 信正

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 45576

【出願日】 平成15年 2月24日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

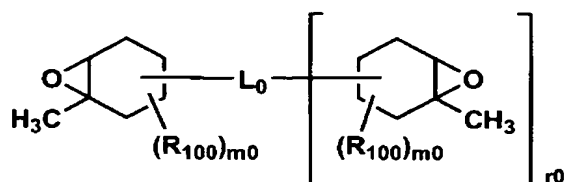
【発明の名称】 活性エネルギー線硬化組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（1）で表されるエポキシ化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化組成物。

【化 1】

一般式(1)

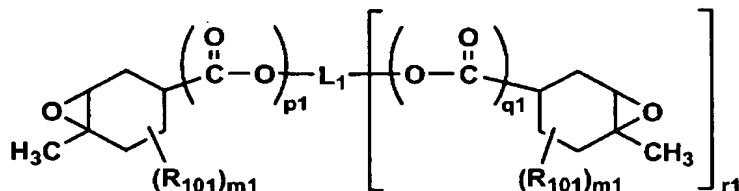


(式中、R₁₀₀は置換基を表し、m₀は0～2を表す。r₀は1～3を表す。L₀は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15のr₀+1価の連結基または単結合を表す。)

【請求項2】 エポキシ化合物が下記一般式（2）または（3）で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【化2】

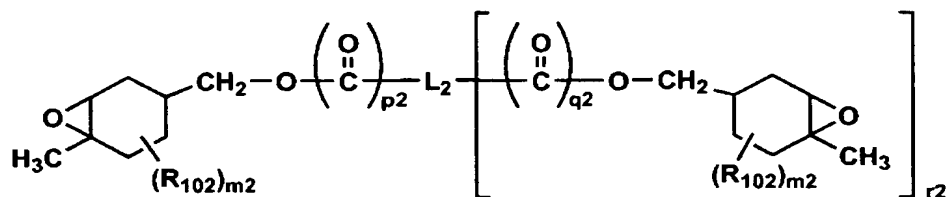
一般式(2)



(式中、R₁₀₁は置換基を表し、m₁は0～2を表す。p₁、q₁はそれぞれ0または1を表す。r₁は1～3を表す。L₁は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15のr₁+1価の連結基または単結合を表す。)

【化 3】

一般式(3)



(式中、 R_{102} は置換基を表し、 m_2 は0～2を表す。 p_2 、 q_2 はそれぞれ0または1を表す。 r_2 は1～3を表す。 L_2 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15の $r_2 + 1$ 価の連結基または単結合を表す。)

【請求項3】 エポキシ化合物の分子量が170～1,000であることを特徴とする請求項1または2記載の活性エネルギー線硬化組成物。

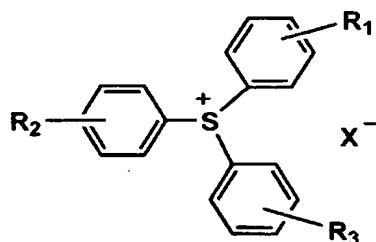
【請求項4】 オキセタン化合物またはビニルエーテル化合物を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【請求項5】 光カチオン重合開始剤を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化組成物。

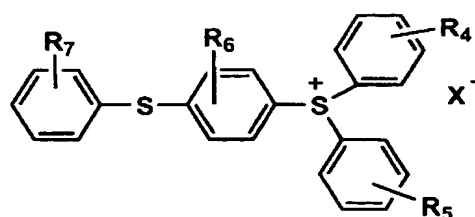
【請求項6】 光カチオン重合開始剤として活性エネルギー線照射によりベンゼンを発生しない、下記一般式(4)～(7)で表されるスルホニウム塩の少なくとも1種を含有し、かつ、光重合性化合物としてオキセタン環を有する化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化組成物。

【化 4】

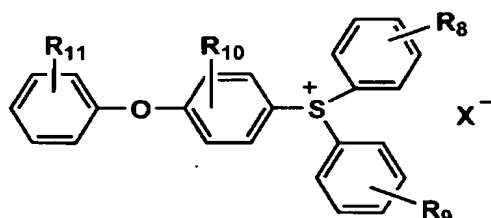
一般式(4)



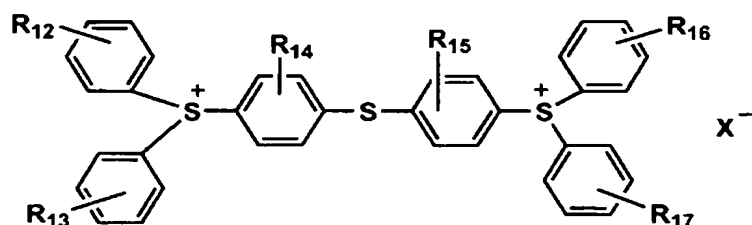
一般式(5)



一般式(6)



一般式(7)

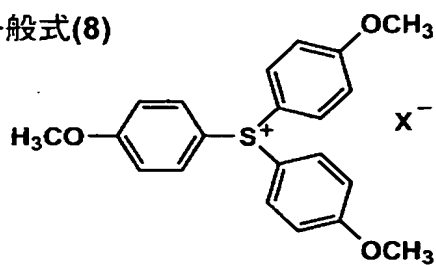


(式中、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ水素原子、または置換基を表し、 $R_1 \sim R_3$ が同時に水素原子を表すことがなく、 $R_4 \sim R_7$ が同時に水素原子を表すことがなく、 $R_8 \sim R_{11}$ が同時に水素原子を表すことがなく、 $R_{12} \sim R_{17}$ が同時に水素原子を表すことはない。 X は、非求核性のアニオン残基を表す。)

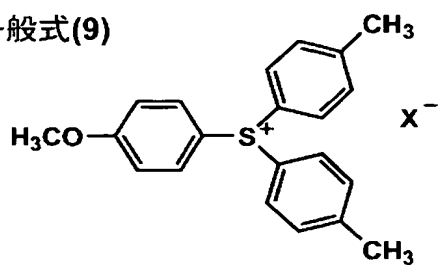
【請求項 7】 一般式(4)～(7)で表されるスルホニウム塩が、下記一般式(8)～(16)から選ばれるスルホニウム塩の少なくとも1種であることを特徴とする請求項6記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【化5】

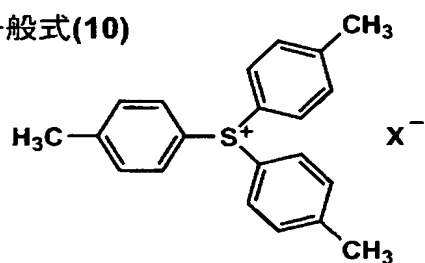
一般式(8)



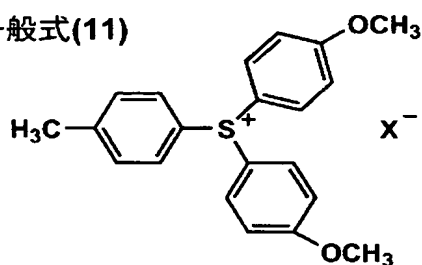
一般式(9)



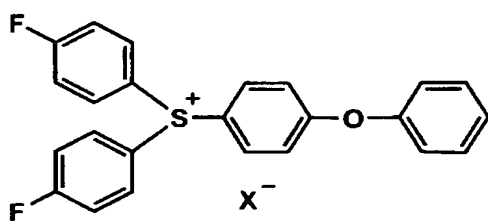
一般式(10)



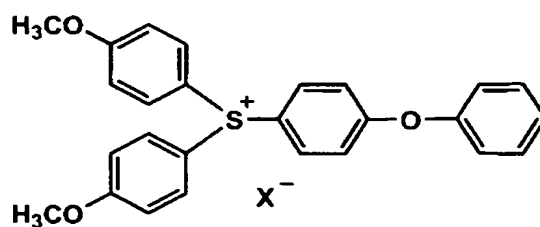
一般式(11)



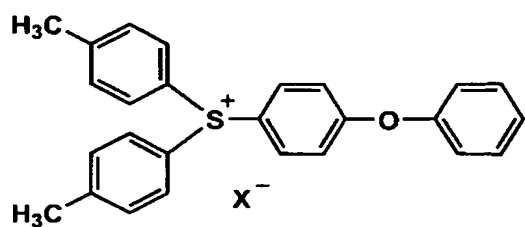
一般式(12)



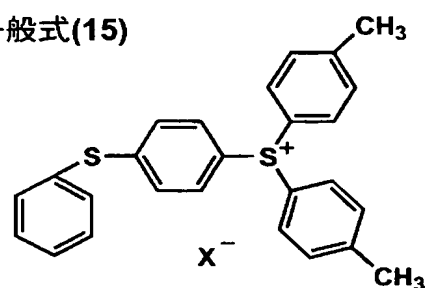
一般式(13)



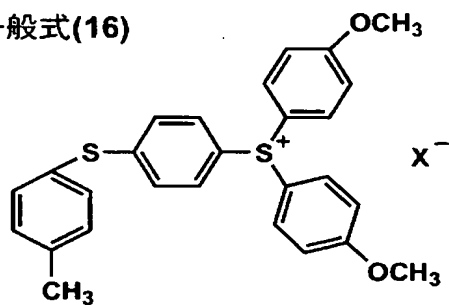
一般式(14)



一般式(15)



一般式(16)



(式中、Xは非求核性のアニオン残基を表す。)

【請求項 8】 顔料を含有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活性エネルギー線硬化組成物に関する。特に印刷インキ、缶、プラスチック、紙、木材等のコーティング塗料、接着剤、光学的立体造型等に用いる活性エネルギー線硬化組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ化合物、特に脂環式エポキシ化合物は光カチオン重合開始剤と組み合わせて活性エネルギー線硬化組成物として広く使われている。例えば、特許文献 1 には印刷インキ用途、特許文献 2、3 にはコーティング塗料用、特許文献 4 には缶外面コーティング塗料用、特許文献 5 にはプラスチック被覆コーティング塗料用、特許文献 6 には紙被覆コーティング塗料用、特許文献 7 には木材コーティング塗料用、特許文献 8 には接着剤用、特許文献 9、10 には光学的立体造型用についての記載がある。

【0003】

しかしながら、該公報記載のエポキシ化合物を検討してみると、エポキシ化合物及び活性エネルギー線硬化組成物の安全性、活性エネルギー線硬化組成物の安定性、硬化性（特に高湿度下での硬化性）、硬化膜の強度、耐溶剤性及び耐水性に問題があり、また重合時の収縮にも問題があった。

【0004】

【特許文献 1】

特開平 8-143806 号公報

【0005】

【特許文献 2】

特開平 8-20627 号公報

【0006】

【特許文献 3】

特開平 10-158581 号公報

【0007】**【特許文献 4】**

特開平 8-134405 号公報

【0008】**【特許文献 5】**

特開平 8-208832 号公報

【0009】**【特許文献 6】**

特開平 8-218296 号公報

【0010】**【特許文献 7】**

特開平 8-239623 号公報

【0011】**【特許文献 8】**

特開平 8-231938 号公報

【0012】**【特許文献 9】**

特開平 8-20728 号公報

【0013】**【特許文献 10】**

特開 2000-62030 号公報

【0014】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、エポキシ化合物及びエネルギー線硬化型組成物の安全性及び安定性が高く、高湿度下でも光硬化性に優れ、硬化膜の強度が強靱で、耐溶剤性及び耐水性が良好である活性エネルギー線硬化組成物を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は下記構成により達成された。

【0016】

1. 前記一般式(1)で表されるエポキシ化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化組成物。

【0017】

2. エポキシ化合物が前記一般式(2)または(3)で表される化合物であることを特徴とする前記1記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【0018】

3. エポキシ化合物の分子量が170～1,000であることを特徴とする前記1または2記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【0019】

4. オキセタン化合物またはビニルエーテル化合物を含有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【0020】

5. 光カチオン重合開始剤を含有することを特徴とする前記1～4のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【0021】

6. 光カチオン重合開始剤として活性エネルギー線照射によりベンゼンを発生しない、前記一般式(4)～(7)で表されるスルホニウム塩の少なくとも1種を含有し、かつ、光重合性化合物としてオキセタン環を有する化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化組成物。

【0022】

7. 一般式(4)～(7)で表されるスルホニウム塩が、前記一般式(8)～(16)から選ばれるスルホニウム塩の少なくとも1種であることを特徴とする前記6記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【0023】

8. 顔料を含有することを特徴とする前記1～7のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化組成物。

【0024】

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明は、特定構造のエポキシ化合物、特定構造のスルホニウム塩を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化組成物である。また、本発明の効果をより発現するには、それに加えて更にオキセタン化合物、ビニルエーテル化合物、光カチオン重合開始剤、顔料を含むことが好ましい。

【0025】

(エポキシ化合物)

本発明に用いられる一般式(1)、(2)、(3)で表されるエポキシ化合物について説明する。

【0026】

上記の式中、 R_{100} 、 R_{101} 、 R_{102} は置換基を表わす。置換基の例としては、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)、炭素数1~6個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等)、炭素数1~6個のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*e*r*t-ブトキシ基等)、アシル基(例えばアセチル基、プロピオニル基、トリフルオロアセチル基等)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*e*r*t-ブトキシカルボニル基等)等が挙げられる。置換基として好ましいのは、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基である。

【0027】

m_0 、 m_1 、 m_2 は0~2を表し、0または1が好ましい。

L_0 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1~15の r_0+1 価の連結基あるいは単結合を、 L_1 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1~15の r_1+1 価の連結基あるいは単結合を、 L_2 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1~15の r_2+1 価の連結基あるいは単結合を表す。

【0028】

主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15の2価の連結基の例としては、以下の基及びこれらの基と-O-基、-S-基、-CO-基、-CS-基を複数組み合わせることができる基を挙げることができる。

【0029】

メチレン基 $[-CH_2-]$

エチリデン基 $[>CHCH_3]$ 、

イソプロピリデン $[>C(CH_3)_2]$

1, 2-エチレン基 $[-CH_2CH_2-]$ 、

1, 2-プロピレン基 $[-CH(CH_3)CH_2-]$ 、

1, 3-プロパンジイル基 $[-CH_2CH_2CH_2-]$ 、

2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジイル基 $[-CH_2C(CH_3)_2CH_2-]$ 、

2, 2-ジメトキシ-1, 3-プロパンジイル基 $[-CH_2C(OCH_3)_2CH_2-]$ 、

2, 2-ジメトキシメチル-1, 3-プロパンジイル基 $[-CH_2C(CH_2OCH_3)_2CH_2-]$ 、

1-メチル-1, 3-プロパンジイル基 $[-CH(CH_3)CH_2CH_2-]$ 、

1, 4-ブタンジイル基 $[-CH_2CH_2CH_2CH_2-]$ 、

1, 5-ペンタンジイル基 $[-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-]$ 、

オキシジエチレン基 $[-CH_2CH_2OCH_2CH_2-]$ 、

チオジエチレン基 $[-CH_2CH_2SCH_2CH_2-]$ 、

3-オキソチオジエチレン基 $[-CH_2CH_2SOCH_2CH_2-]$ 、

3, 3-ジオキソチオジエチレン基 $[-CH_2CH_2SO_2CH_2CH_2-]$ 、

1, 4-ジメチル-3-オキサ-1, 5-ペンタンジイル基 $[-CH(CH_3)CH_2OCH(CH_3)CH_2-]$ 、

3-オキソペンタンジイル基 $[-CH_2CH_2COCH_2CH_2-]$ 、

1, 5-ジオキソ-3-オキサペンタンジイル基 $[-COCH_2OCH_2CO-]$ 、

4-オキサー-1, 7-ヘプタンジイル基 $[-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ H₂-]、

3, 6-ジオキサー-1, 8-オクタンジイル基 $[-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$]、

1, 4, 7-トリメチル-3, 6-ジオキサー-1, 8-オクタンジイル基 $[-CH(CH_3)CH_2OCH(CH_3)CH_2OCH(CH_3)CH_2-$]、

5, 5-ジメチル-3, 7-ジオキサー-1, 9-ノナンジイル基 $[-CH_2CH_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2OCH_2CH_2-$]、

5, 5-ジメトキシ-3, 7-ジオキサー-1, 9-ノナンジイル基 $[-CH_2CH_2OCH_2C(OMe)_2CH_2OCH_2CH_2-$]、

5, 5-ジメトキシメチル-3, 7-ジオキサー-1, 9-ノナンジイル基 $[-CH_2CH_2OCH_2C(CH_2OMe)_2CH_2OCH_2CH_2-$]、

4, 7-ジオキソ-3, 8-ジオキサー-1, 10-デカンジイル基 $[-CH_2CH_2O-COCH_2CH_2CO-OCH_2CH_2-$]、

3, 8-ジオキソ-4, 7-ジオキサー-1, 10-デカンジイル基 $[-CH_2CH_2CO-OCH_2CH_2O-COCH_2CH_2-$]、

1, 3-シクロペンタンジイル基 $[-1, 3-C_5H_8-]$ 、

1, 2-シクロヘキサンジイル基 $[-1, 2-C_6H_{10}-]$ 、

1, 3-シクロヘキサンジイル基 $[-1, 3-C_6H_{10}-]$ 、

1, 4-シクロヘキサンジイル基 $[-1, 4-C_6H_{10}-]$ 、

2, 5-テトラヒドロフランジイル基 $[2, 5-C_4H_6O-]$

p-フェニレン基 $[-p-C_6H_4-]$ 、

m-フェニレン基 $[-m-C_6H_4-]$ 、

α, α' -o-キシリレン基 $[-o-CH_2-C_6H_4-CH_2-]$ 、

α, α' -m-キシリレン基 $[-m-CH_2-C_6H_4-CH_2-]$ 、

α, α' -p-キシリレン基 $[-p-CH_2-C_6H_4-CH_2-]$ 、

フラン-2, 5-ジイル-ビスメチレン基 $[2, 5-CH_2-C_4H_2O-CH_2-$]

チオフェン-2, 5-ジイル-ビスメチレン基 $[2, 5-CH_2-C_4H_2S-$

CH₂-]

イソプロピリデンビス-p-フェニレン基 [-p-C₆H₄-C(CH₃)₂-p-C₆H₄-]

3価以上の連結基としては、以上に挙げた2価の連結基から任意の部位の水素原子を必要なだけ除いてできる基及びそれらと-O-基、-S-基、-CO-基、-CS-基を複数組み合わせることができる基を挙げる事ができる。

【0030】

L₀、L₁、L₂は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）、炭素数1～6個のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等）、炭素数1～6個のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i s o-プロポキシ基、n-ブトキシ基、t e r t-ブトキシ基等）、アシル基（例えばアセチル基、プロピオニル基、トリフルオロアセチル基等）、アシルオキシ基（例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t e r t-ブトキシカルボニル基等）等が挙げられる。置換基として好ましいのは、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基である。

【0031】

L₀、L₁、L₂としては主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～8の2価の連結基が好ましく、主鎖が炭素のみからなる炭素数1～5の2価の連結基がより好ましい。

【0032】

p₁、q₁はそれぞれ0または1を表し、p₁+q₁が1以上であるのが好ましい。

【0033】

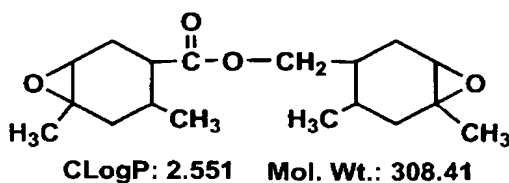
p₂、q₂はそれぞれ0または1を表し、それぞれ1が好ましい。

以下に、好ましいエポキシ化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

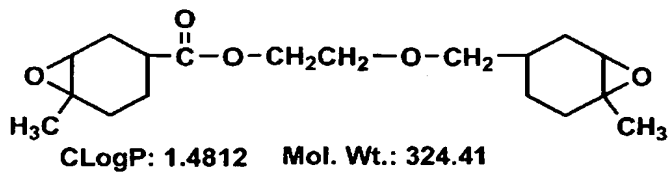
【0034】

【化6】

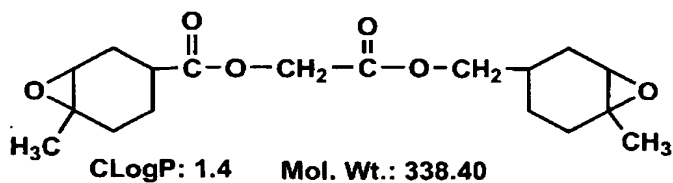
EP-1



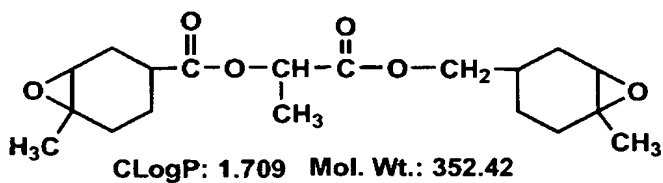
EP-2



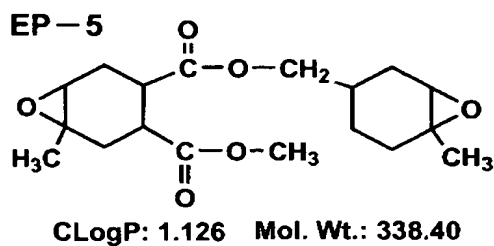
EP-3



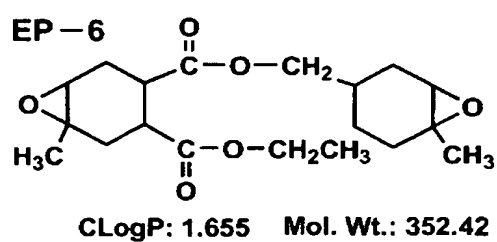
EP-4



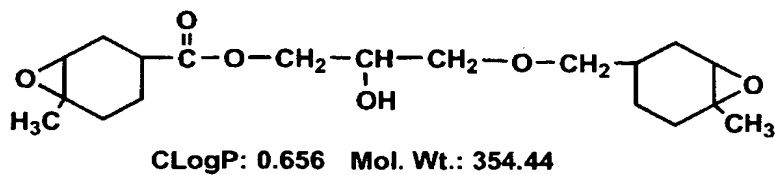
EP-5



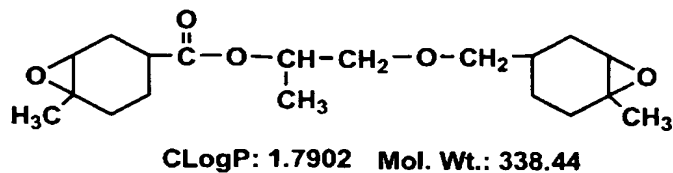
EP-6



EP-7



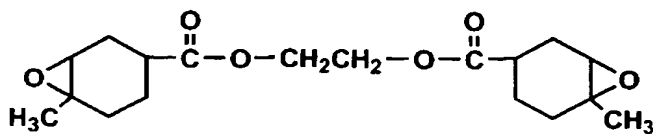
EP-8



【0035】

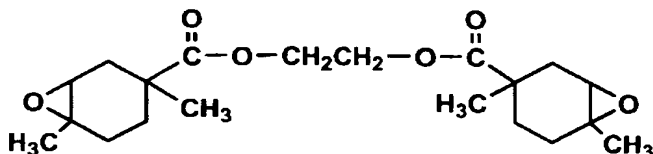
【化7】

EP-9



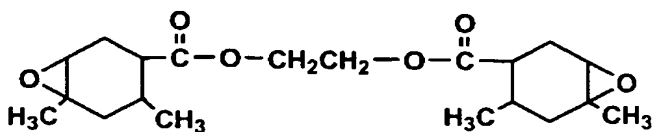
CLogP: 1.136 Mol. Wt.: 338.40

EP-10



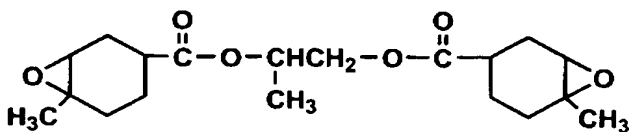
CLogP: 2.174 Mol. Wt.: 366.45

EP-11



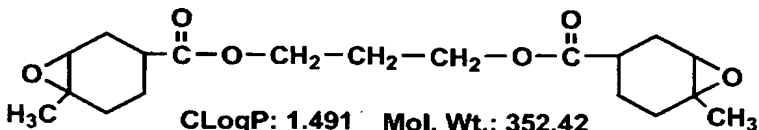
CLogP: 2.174 Mol. Wt.: 366.45

EP-12



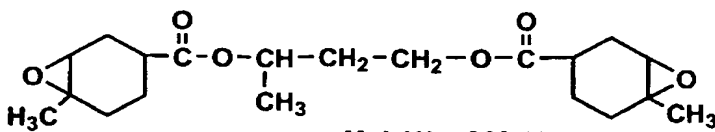
CLogP: 1.445 Mol. Wt.: 352.42

EP-13



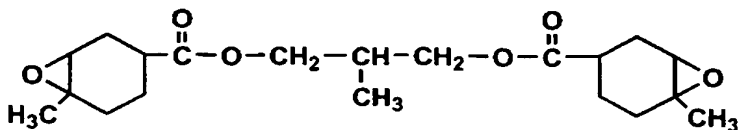
CLogP: 1.491 Mol. Wt.: 352.42

EP-14



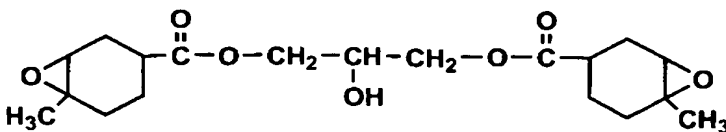
CLogP: 1.8 Mol. Wt.: 366.45

EP-15



CLogP: 1.89 Mol. Wt.: 366.45

EP-16

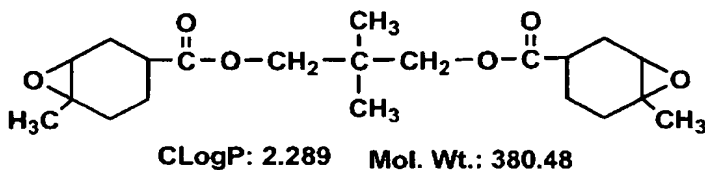


CLogP: 0.310799 Mol. Wt.: 368.42

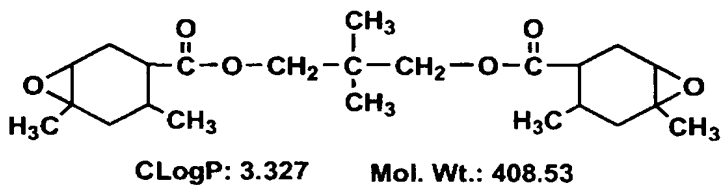
【0036】

【化8】

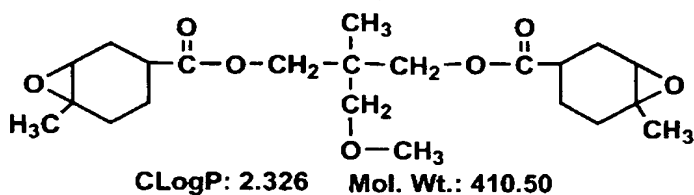
EP-17



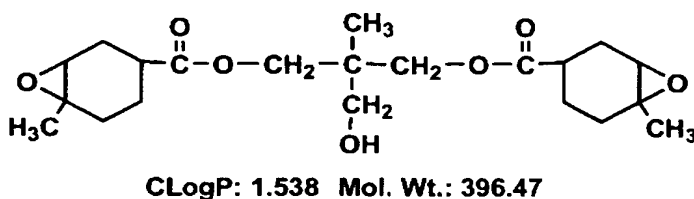
EP-18



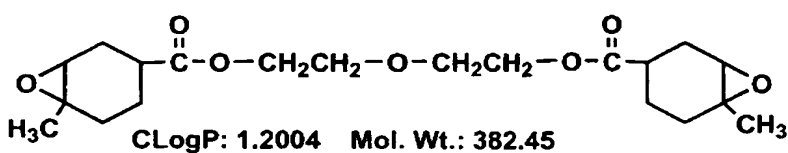
EP-19



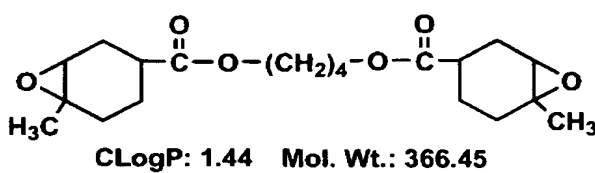
EP-20



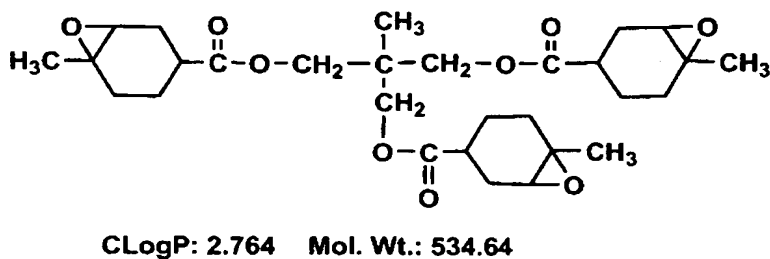
EP-21



EP-22



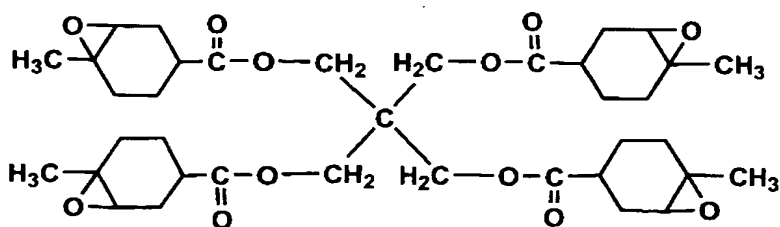
EP-23



【0037】

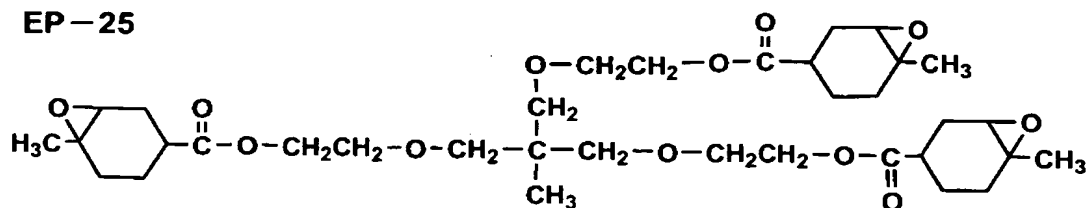
【化 9】

EP-24



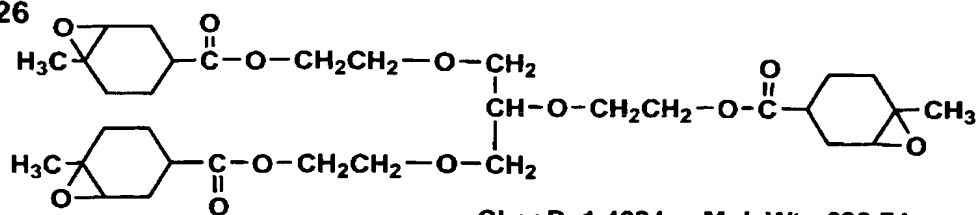
Mol. Wt.: 688.80

EP-25



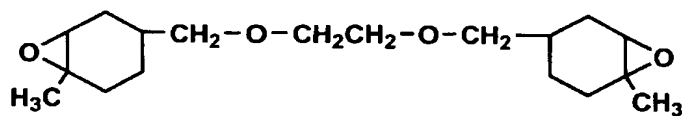
Mol. Wt.: 666.80

EP-26



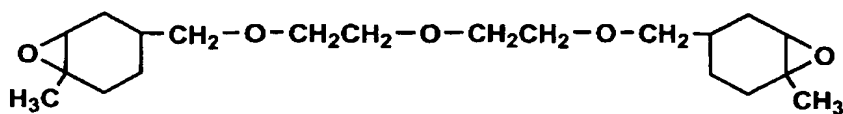
CLogP: 1.4034 Mol. Wt.: 638.74

EP-27



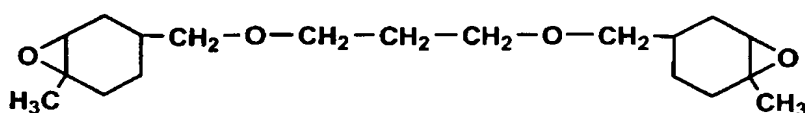
CLogP: 1.6264 Mol. Wt.: 310.43

EP-28



CLogP: 1.4908 Mol. Wt.: 354.48

EP-29

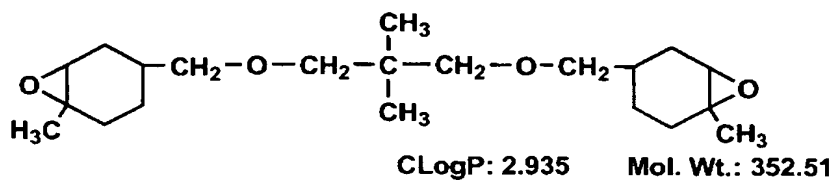


CLogP: 2.137 Mol. Wt.: 324.45

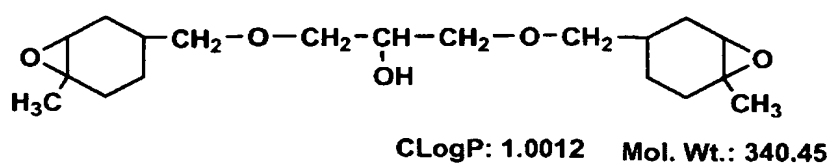
【 0 0 3 8 】

【化10】

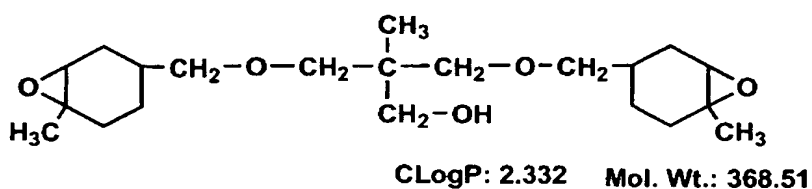
EP-30



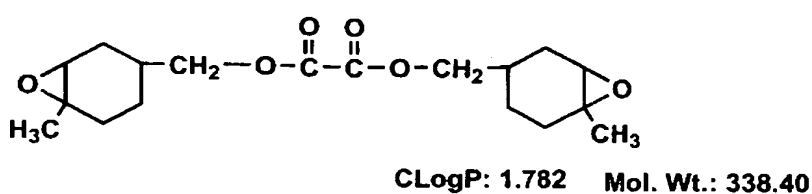
EP-31



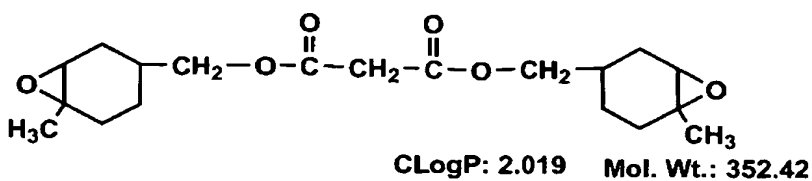
EP-32



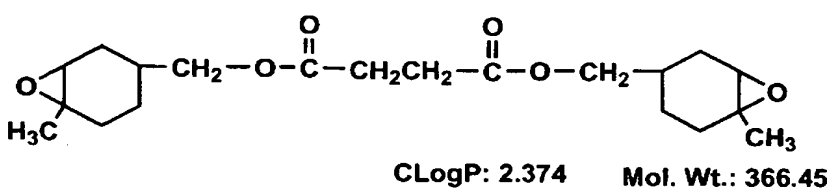
EP-33



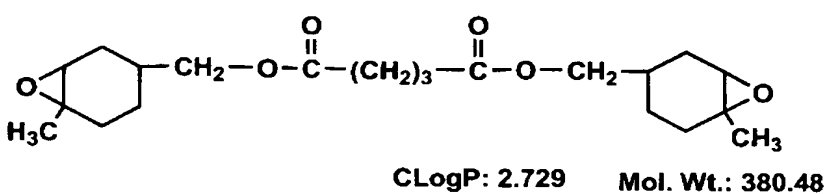
EP-34



EP-35



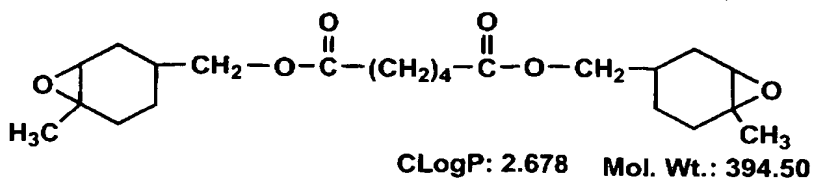
EP-36



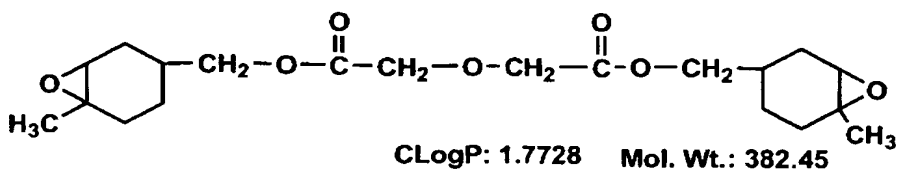
【0039】

【化 11】

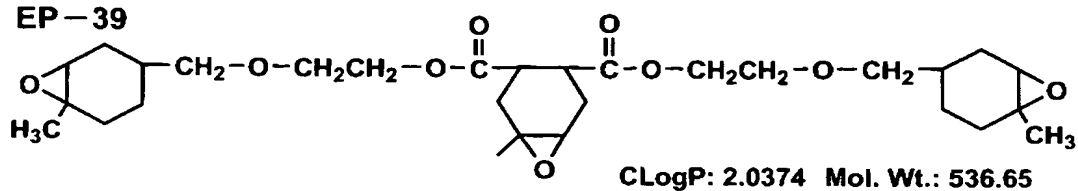
EP-37



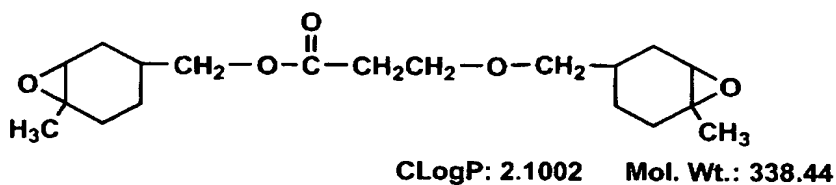
EP-38



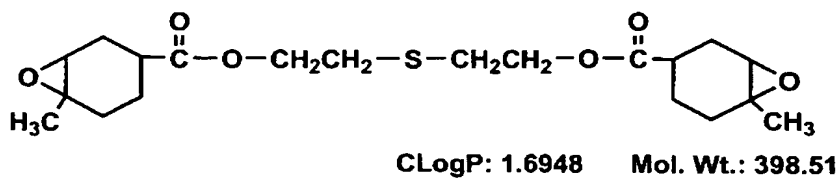
EP-39



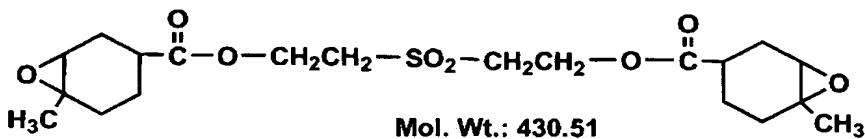
EP-40



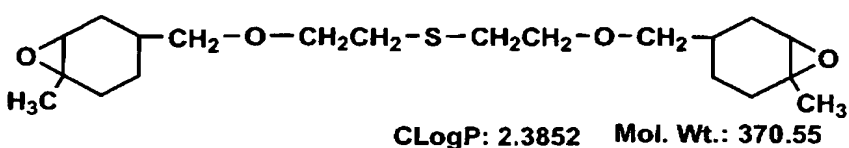
EP-41



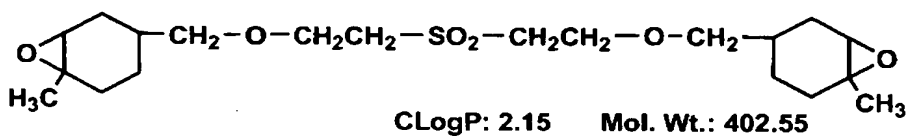
EP-42



EP-43



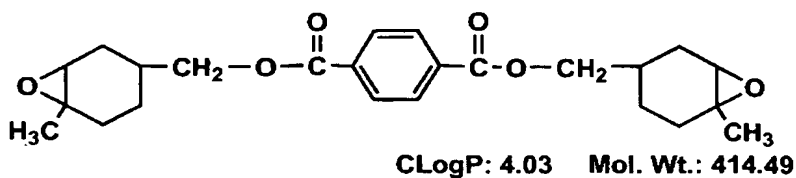
EP-44



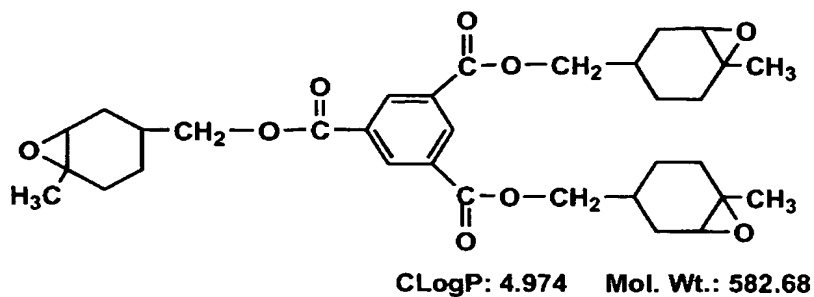
【0040】

【化 1 2】

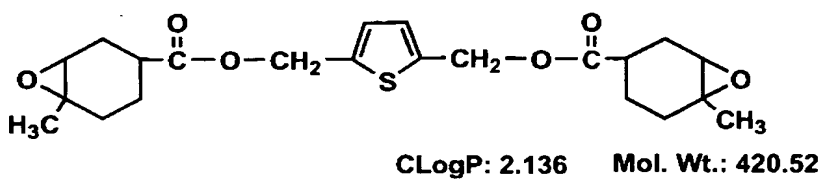
EP-45



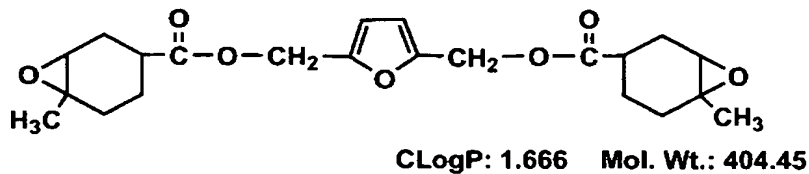
EP-46



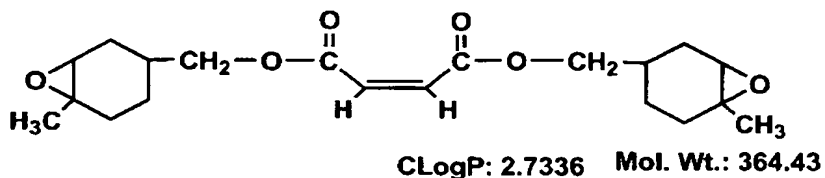
EP-47



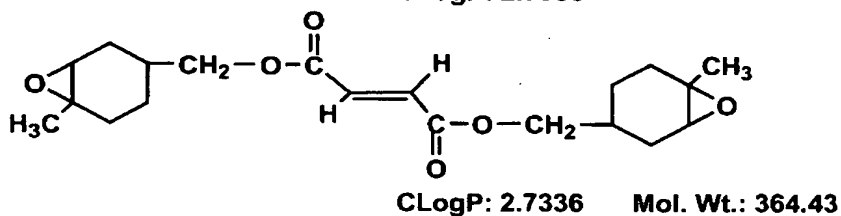
EP-48



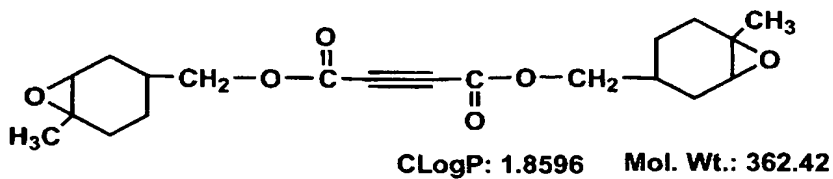
EP-49



EP-50



EP-51



【 0 0 4 1 】

本発明のエポキシ化合物の合成は、以下の特許に記載の方法に準じて行うことができる。

【0042】

米国特許第2,745,847号、同第2,750,395号、同第2,853,498号、同第2,853,499号、同第2,863,881号

例示化合物の合成例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】

合成例1

例示化合物EP-9: Ethyleneglycol-bis-(4-methyl-3,4-epoxycyclohexanecarboxylate)の合成

[Methyl-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate)の合成]

公知のDiels-Alder反応によってイソプレンとアクリル酸メチルを原料にしてMethyl-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate)を合成した。反応は文献(J. Organomet. Chem., 285, 1985, 333-342、J. Phys. Chem., 95, 5, 1992, 2293-2297、Acta. Chem. Scand., 47, 6, 1993, 581-591)あるいは米国特許1,944,731号等に記載された条件に準じた反応条件で行ない、高収率で目的の化合物を得た。

【0044】

[Ethyleneglycol-bis-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate)の合成]

Methyl-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate) 340g (2mol) とエチレングリコール62g (1mol) にトルエンスルホン酸1水和物1gを添加し80~90℃で8時間反応した。反応液を重曹水で洗浄した後、減圧蒸留を行い目的の化合物を得た。収率は92%だった。

【0045】

Ethylenglycol-bis-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate) 306 g (1 mol) を 2 L の三頭フラスコに入れ、内温を 35~40℃ に保ったまま、過酢酸含有率 25 質量% のアセトン溶液 770 g (過酢酸 192 g (2.5 mol)) を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で 4 時間後反応した。反応液は -11℃ で一晩保存した後、過酢酸の残量を調べ理論量の 98% 以上が反応していることを確認した。

【0046】

次いで、反応液をトルエン 1 L で希釈し、水流アスピレーターの減圧下に 50℃ に加熱し溜出物がなくなるまで低沸点成分を溜去し除去した。

【0047】

残った反応組成物を減圧蒸留し、目的の化合物を得た。収率は 78% だった。生成物の構造は NMR、MASS 分析で確認した。

【0048】

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.31 (s, 6H, CH₃-)、1.45~2.50 (m, 14H, シクロヘキサン環)、3.10 (m, 2H, エポキシ根元)、4.10 (s, 4H, -CH₂-O-)

合成例 2

例示化合物 EP-12: Propane-1, 2-diol-bis-(4-methyl-3, 4-epoxy-cyclohexanecarboxylate) の合成

[Propane-1, 2-diol-bis-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate) の合成]

Methyl-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate) 340 g (2 mol) と Propane-1, 2-diol 76 g (1 mol) にトルエンスルホン酸 1 水和物 1 g を添加し 80~90℃ で 8 時間反応した。反応液を重曹水で洗浄した後、減圧蒸留を行い目的の化合物を得た。収率は 90% だった。

【0049】

Propane-1, 2-diol-bis-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate) 320 g (1 mol) を 2 L の三頭フラスコに入れ、内温を 35~40℃ に保ったまま、過酢酸含有率 25 質量% のアセトン溶液 770 g (過酢酸 192 g (2.5 mol)) を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で 4 時間後反応した。反応液は -11℃ で一晩保存した後、過酢酸の残量を調べ理論量の 98% 以上が反応していることを確認した。

【0050】

次いで、反応液をトルエン 1 L で希釈し、水流アスピレーターの減圧下に 50℃ に加熱し溜出物がなくなるまで低沸点成分を溜去し除去した。

【0051】

残った反応組成物を減圧蒸留し、目的の化合物を得た。収率は 75% だった。生成物の構造は NMR、MASS 分析で確認した。

【0052】

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.23 (d, 3H, CH₃-)、1.31 (s, 6H, CH₃-)、1.45~2.50 (m, 14H, シクロヘキサン環)、3.15 (m, 2H, エポキシ根元)、4.03 (m, 1H, -O-CH₂-)、4.18 (m, 1H, -O-CH₂-)、5.15 (m, 1H, >CH-O-)

合成例 3

例示化合物 EP-17: 2, 2-Dimethyl-propane-1, 3-diol-bis-(4-methyl-3, 4-epoxy-cyclohexanecarboxylate) の合成

[2, 2-Dimethyl-propane-1, 3-diol-bis-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate) の合成]

Methyl-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate) 340 g (2 mol) と 2, 2-Dimethyl-propa

ne-1, 3-diol 104 g (1 mol) にトルエンスルホン酸 1 水和物 1 g を添加し 80~90℃で 12 時間反応した。反応液を重曹水で洗浄した後、減圧蒸留を行い目的の化合物を得た。収率は 86% だった。

【0053】

2, 2-Dimethyl-propane-1, 3-diol-bis-(4-methyl-3-cyclohexenecarboxylate) 348 g (1 mol) を 2 L の三頭フラスコに入れ、内温を 40℃に保ったまま、過酢酸含有率 25 質量%のアセトン溶液 770 g (過酢酸 192 g (2.5 mol)) を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で 4 時間後反応した。反応液は -11℃で一晩保存した後、過酢酸の残量を調べ理論量の 98% 以上が反応していることを確認した。

【0054】

次いで、反応液をトルエン 1 L で希釈し、水流アスピレーターの減圧下に 50℃に加熱し溜出物がなくなるまで低沸点成分を溜去し除去した。

【0055】

残った反応組成物を減圧蒸留し、目的の化合物を得た。収率は 70% だった。生成物の構造は NMR、MASS 分析で確認した。

【0056】

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.96 (s, 6H, CH₃-)、1.31 (s, 6H, CH₃-)、1.45~2.50 (m, 14H, シクロヘキサン環)、3.00 (m, 2H, エポキシ根元)、3.87 (s, 4H, -O-CH₂-)

合成例 4

例示化合物 EP-31: 1, 3-Bis-(4-methyl-3, 4-epoxy-cyclohexylmethyloxy)-2-propanol の合成

[4-Methyl-3-cyclohexenylmethanol の合成]

公知の Diels-Alder 反応によってイソプレンとアクロレインを原料

に 4-Methyl-3-cyclohexenyl aldehyde を合成した。反応は文献 (J. Amer. Chem. Soc., 119, 15, 1997, 3507-3512、Tetrahedron Lett., 40, 32, 1999, 5817-5822) 等に記載された条件に準じた反応条件で行ない高収率で目的の化合物を得た。次いで、この化合物を還元することで 4-Methyl-3-cyclohexenylmethanol を高収率で合成した。

【0057】

[1, 2-Bis-(4-methyl-3-cyclohexenylmethoxy) - 2-propanol の合成]

4-Methyl-3-cyclohexenylmethanol 284 g (2 mol) とエピクロルヒドリン 92 g (1 mol) のアセトン 1 L 溶液に炭酸カリウム 305 g (2.2 mol) を添加し、50℃で8時間反応した。析出した塩をろ過によって除去し、反応液を減圧濃縮した後、残った粗生物の減圧蒸留を行い目的の化合物を得た。収率は90%だった。

【0058】

1, 2-Bis-(4-methyl-3-cyclohexenylmethoxy) - 2-propanol 308 g (1 mol) を 2 L の三頭フラスコに入れ、内温を 35~40℃に保ったまま、過酢酸含有率 25 質量% のアセトン溶液 770 g (過酢酸 192 g (2.5 mol)) を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で 4 時間後反応した。反応液は -11℃で一晩保存した後、過酢酸の残量を調べ理論量の 98% 以上が反応していることを確認した。

【0059】

次いで、反応液をトルエン 1 L で希釈し、水流アスピレーターの減圧下に 50℃に加熱し溜出物がなくなるまで低沸点成分を溜去し除去した。

【0060】

残った反応組成物を減圧蒸留し、目的の化合物を得た。収率は 83% だった。生成物の構造は NMR、MASS 分析で確認した。

【0061】

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm) : 1.31 (s, 6H, CH_3-)、1.4~2.0 (m, 14H, シクロヘキサン環)、2.7 (s, 1H, $-\text{OH}$)、3.10 (m, 2H, エポキシ根元)、3.45 (d, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$)、3.50 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$)、3.92 (m, 1H, $>\text{C}-\text{H}-$)

合成例 5

例示化合物 EP-35 : Bis-(4-methyl-3,4-epoxycyclohexylmethyl) oxalate の合成

[Bis-(4-methyl-3-cyclohexenylmethyl) succinate の合成]

4-Methyl-3-cyclohexenylmethanol 284 g (2 mol) とコハク酸無水物 100 g (1 mol) のトルエン 1 L 溶液にトルエンスルホン酸 1 水和物 5 g を添加し、生成する水を水分離装置で除去しながら 110~120℃ で 8 時間反応した。反応液を重曹水で洗浄した後、減圧濃縮でトルエンを溜去した。残った粗生物の減圧蒸留を行い目的の化合物を得た。収率は 90% だった。

【0062】

Bis-(4-methyl-3-cyclohexenylmethyl) succinate 335 g (1 mol) を 2 L の三頭フラスコに入れ、内温を 35~40℃ に保ったまま、過酢酸含有率 25 質量% のアセトン溶液 770 g (過酢酸 192 g (2.5 mol)) を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、そのままの温度で 4 時間後反応した。反応液は -11℃ で一晩保存した後、過酢酸の残量を調べ理論量の 98% 以上が反応していることを確認した。

【0063】

次いで、反応液をトルエン 1 L で希釈し、水流アスピレーターの減圧下に 50℃ に加熱し溜出物がなくなるまで低沸点成分を溜去し除去した。

【0064】

残った反応組成物を減圧蒸留し、目的の化合物を得た。収率は 75% だった。生成物の構造は NMR、MASS 分析で確認した。

【0065】

¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm) : 1.31 (s, 6H, CH₃-)、1.4~2.0 (m, 14H, シクロヘキサン環)、3.10 (m, 2H, エポキシ根元)、2.62 (s, 4H, -CH₂-CO-)、4.05 (d, 4H, -CH₂-O-)

その他の本発明に用いられるエポキシ化合物も、同様の方法で収率よく合成できる。

【0066】

本発明ではエポキシ化合物は活性エネルギー線硬化組成物中に10~70質量%、好ましくは20~50質量%配合される。

【0067】

(オキセタン化合物)

本発明に用いられるオキセタン化合物は、分子内に1以上のオキセタン環を有する化合物である。具体的には、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(東亜合成(株)製商品名OXT101等)、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル]ベンゼン(同OXT121等)、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン(同OXT211等)、ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテル(同OXT221等)、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン(同OXT212等)等を好ましく用いることができ、特に、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテルを好ましく用いることができる。これらは単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0068】

本発明のオキセタン化合物は活性エネルギー線硬化組成物中に30~95質量%、好ましくは50~80質量%配合される。

【0069】

本発明の活性エネルギー線硬化組成物には本発明のエポキシ化合物以外のオキシラン基含有化合物も併用することができる。これは分子中に1個以上の下式で

示されるオキシラン環を有する化合物である。

【0070】

【化13】



【0071】

通常、エポキシ樹脂として用いられている、モノマー、オリゴマーまたはポリマーのいずれも使用可能である。具体的には、従来公知の芳香族エポキシド、脂環族エポキシド及び脂肪族エポキシドが挙げられる。なお、以下エポキシドとは、モノマーまたはそのオリゴマーを意味する。これら化合物は一種または必要に応じて二種以上用いてもよい。

【0072】

芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジまたはポリグリシジルエーテルであり、例えば、ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、ならびにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0073】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセンまたはシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましく、具体例としては、例えば、ダイセル化学工業(株)製、セロキサイド2021、セロキサイド2021A、セロキサイド2021P、セロキサイド2080、セロキサイド2000、エポリードGT301、エポリードGT302、エポリードGT401、エポリード

GT403、EHPE-3150、EHPEL3150CE、ユニオンカーバイド社製、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6100、UVR-6216、UVR-6000等を挙げることができる。

【0074】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルまたは1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0075】

更に、これらの化合物の他に、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル及びフェノール、クレゾールのモノグリシジルエーテル等も用いることができる。これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。

【0076】

これらオキシラン基含有化合物は、本発明の活性エネルギー線硬化組成物中、0～50質量%、好ましくは0～30質量%配合される。

【0077】

(ビニルエーテル化合物)

本発明の活性エネルギー線硬化組成物に含まれるビニルエーテル化合物は、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノ

ビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシエチルモノビニルエーテル、ヒドロキシノニルモノビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジまたはトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル、 α -プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

【0078】

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジまたはトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0079】

ビニルエーテル化合物は任意の配合成分であり、配合させることによって活性エネルギー線硬化組成物に要求される粘度に調整することができる。また、硬化速度の向上もできる。ビニルエーテル化合物はオキシラン基含有化合物及びオキセタン環含有化合物からなる液状成分中、0～40質量%、好ましくは0～20質量%が配合される。

【0080】

(光カチオン重合開始剤)

本発明で用いられる光カチオン重合開始剤としては、アリールスルホニウム塩誘導体(例えば、ユニオン・カーバイド社製のサイラキュアUVI-6990、サイラキュアUVI-6974、旭電化工業社製のアデカオプトマーSP-15

0、アデカオプトマーSP-152、アデカオプトマーSP-170、アデカオプトマーSP-172)、アリルヨードニウム塩誘導体(例えば、ローディア社製のRP-2074)、アレンーイオン錯体誘導体(例えば、チバガイギー社製のイルガキュア261)、ジアゾニウム塩誘導体、トリアジン系開始剤及びその他のハロゲン化物等の酸発生剤が挙げられる。光カチオン重合開始剤は、脂環式エポキシ基を有する化合物100質量部に対して、0.2~20質量部の比率で含有させることが好ましい。光カチオン重合開始剤の含有量が0.2質量部未満では硬化物を得ることが困難であり、20質量部を越えて含有させてもさらなる硬化性向上効果はない。これら光カチオン重合開始剤は、1種または2種以上を選択して使用することができる。

【0081】

本発明においては、活性エネルギー線照射によりベンゼンを発生しない、前記一般式(4)~(7)で表されるスルホニウム塩が好適に用いられる。「活性エネルギー線照射によりベンゼンを発生しない」とは、実質的にベンゼンを発生しないことを指し、具体的には、インク組成物中にスルホニウム塩(光酸発生剤)を5質量%含有したインクを用いて厚さ $15\mu\text{m}$ ・約 100m^2 の画像を印字し、インク膜面を 30°C に保った状態で光酸発生剤が十分分解する量の活性エネルギー線を照射した際に発生するベンゼンの量が、 $5\mu\text{g}$ 以下の極微量あるいは皆無であることを指す。スルホニウム塩としては、前記一般式(4)~(7)で表されるスルホニウム塩化合物が好ましく、 S^+ と結合するベンゼン環に置換基を持つものであれば、上記条件を満たす。

【0082】

一般式(4)~(7)において、 $\text{R}_1\sim\text{R}_{17}$ はそれぞれ水素原子、または置換基を表し、 $\text{R}_1\sim\text{R}_3$ が同時に水素原子を表すことがなく、 $\text{R}_4\sim\text{R}_7$ が同時に水素原子を表すことがなく、 $\text{R}_8\sim\text{R}_{11}$ が同時に水素原子を表すことがなく、 $\text{R}_{12}\sim\text{R}_{17}$ が同時に水素原子を表すことはない。

【0083】

$\text{R}_1\sim\text{R}_{17}$ で表される置換基としては、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル

基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等を挙げることができる。

【0084】

Xは、非求核性のアニオン残基を表し、例えば、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子、 $B(C_6F_5)_4$ 、 $R_{18}COO$ 、 $R_{19}SO_3$ 、 SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 等を挙げることができる。ただし、 R_{18} 及び R_{19} は、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を表す。この中でも、安全性の観点から、 $B(C_6F_5)_4$ 、 PF_6 が好ましい。

【0085】

上記化合物は、THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN Vol. 71 No. 11, 1998年、有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」, ぶんしん出版(1993年)に記載の光酸発生剤と同様、公知の方法にて容易に合成することができる。

【0086】

本発明においては、一般式(4)～(7)で表されるスルホニウム塩が、前記一般式(8)～(16)から選ばれるスルホニウム塩の少なくとも1種であることが特に好ましい。Xは非求核性のアニオン残基を表し、前述と同様である。

【0087】

光重合促進剤としては、アントラセン、アントラセン誘導体(例えば旭電化工業社製のアデカオプトマーSP-100)が挙げられる。これらの光重合促進剤は1種または複数を組み合わせて使用することができる。

【0088】

(顔料)

本発明の活性エネルギー線硬化組成物に含まれる顔料としては、有機顔料及び／または無機顔料等の種々のものを使用できる。具体的には、酸化チタン、亜鉛華、鉛白、リトボン及び酸化アンチモン等の白色顔料、アニリンブラック、鉄黒及びカーボンブラック等の黒色顔料、黄鉛、黄色酸化鉄、ハンザイエロー（100、50、30等）、チタンイエロー、ベンジンイエロー及びパーマネントイエロー等の黄色顔料、クロームバーミロオン、パーマネントオレンジ、バルカンファーストオレンジ及びインダンスレンブリリアントオレンジ等の橙色顔料、酸化鉄、パーマネントブラウン及びパラブラウン等の褐色顔料、ベンガラ、カドミウムレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド、PVカーミン、モノライトファーストレッド及びキナクリドン系赤色顔料等の赤色顔料、コバルト紫、マンガン紫、ファーストバイオレット、メチルバイオレットレーキ、インダンスレンブリリアントバイオレット、ジオキサジンバイオレット等の紫色顔料、群青、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、銅フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー及びインジゴ等の青色顔料、クロムグリーン、酸化クロム、エメラルドグリーン、ナフトールグリーン、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン及びポリクロム銅フタロシアニン等の緑色顔料の他、各種蛍光顔料、金属粉顔料、体質顔料等が挙げられる。

【0089】

本発明において、顔料は十分な濃度及び十分な耐光性を得るため、活性エネルギー線硬化組成物中に3～50質量%の範囲で含まれることが好ましい。

【0090】

本発明の組成物には、上記成分の他、用途に応じて活性エネルギー線硬化型組成物中、50質量%までの量で以下の材料を加えることができる。

【0091】

印刷インキ、缶、プラスチック、紙、木材等のコーティング塗料及び接着剤用途の場合は、無機充填剤、軟化剤、酸化防止剤、老化防止剤、安定剤、粘着付与樹脂、レベリング剤、消泡剤、可塑剤、染料、処理剤、粘度調節剤、有機溶剤、

潤滑性付与剤及び紫外線遮断剤のような不活性成分を配合することができる。無機充填材の例としては、例えば、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化スズ、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化マグネシウム及び酸化マンガン等の金属／非金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化第一鉄及び水酸化カルシウム等の水酸化物、炭酸カルシウム及び硫酸カルシウム等の塩類、二酸化ケイ素等のケイ素化合物、カオリン、ベントナイト、クレー及びタルク等の天然顔料、天然ゼオライト、大谷石、天然雲母及びアイオナイト等の鉱物類、人工雲母及び合成ゼオライト等の合成無機物、並びにアルミニウム、鉄及び亜鉛等の各種金属等が挙げられる。これらの中には、前記顔料と重複するものもあるが、これらは必要に応じて前記必須成分の顔料に加え、組成物に充填材として配合させることもできる。潤滑性付与剤は、得られる塗膜の潤滑性を向上させる目的で配合されるものであり、例えば、ポリオール化合物と脂肪酸とのエステル化物である脂肪酸エステルワックス、シリコン系ワックス、フッ素系ワックス、ポリオレフィンワックス、動物系ワックス、植物系ワックス等のワックス類を挙げることができる。粘着付与樹脂としては、例えば、ロジン酸、重合ロジン酸及びロジン酸エステル等のロジン類、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族飽和炭化水素樹脂並びに石油樹脂等が挙げられる。

【0092】

光学的立体造型用途の場合は、さらに熱可塑性高分子化合物を添加することができる。熱可塑性高分子化合物としては、室温において液体または固体であり、室温において樹脂組成物と均一に混和する高分子化合物である。かかる熱可塑性高分子化合物の代表的なものとしては、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリブタジエン、ポリカーボナート、ポリスチレン、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブテン、スチレンブタジエンブロックコポリマー水添物等が挙げられる。また、これらの熱可塑性高分子化合物に水酸基、カルボキシル基、ビニル基、エポキシ基等の官能基が導入されたものを用いることもできる。かかる熱可塑性高分子化合物について本発明に対して望ましい数平均分子量は1000～50000

0であり、さらに好ましい数平均分子量は5000~100000である。この範囲外であっても使用できないわけではないが、あまり低分子量であると強度を改善するという効果が十分得られず、あまり高分子量であっては樹脂組成物の粘度が高くなり、光学的立体造形用樹脂組成物として好ましいものとは言えなくなる。

【0093】

活性エネルギー線硬化組成物の調合は、これらの材料を十分混合できれば特に混合方法に制限はない。具体的な混合方法としては、例えば、プロペラの回転に伴う攪拌力を利用する攪拌法、ロール練り混込み法及びサンドミル等の通常の分散機等が挙げられる。

【0094】

本発明の活性エネルギー線硬化組成物を硬化させる活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波等があり、紫外線が経済的に最も好ましい。紫外線の光源としては、紫外線レーザ、水銀ランプ、キセノンランプ、ナトリウムランプ、アルカリ金属ランプ等があるが、集光性を必要とする場合はレーザ光線が特に好ましい。

【0095】

用途による使用方法の概略を以下に記載する。

印刷インキ用途の場合は、本発明の組成物は、紙、フィルムまたはシート等を基材として、種々の印刷法、例えばオフセット印刷等の平版印刷、凸版印刷、シルクスクリーン印刷またはグラビア印刷等で使用することができる。組成物は、印刷の後、活性エネルギー線を照射して硬化させる。活性エネルギー線としては、紫外線、X線及び電子線等が挙げられる。紫外線により硬化させる場合に使用できる光源としては、さまざまなものを使用することができ、例えば加圧あるいは高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプまたはカーボンアーク灯等が挙げられる。電子線により硬化させる場合には、種々の照射装置が使用でき、例えばコックロフトワルトシン型、バンデグラフ型または共振変圧器型等が挙げられ、電子線としては50~1000 eVのエネルギーを持つものが好ましく、より好ましくは100~300 eVである。本発明では、

安価な装置を使用できることから、組成物の硬化に紫外線を使用することが好ましい。

【0096】

缶、プラスチック、紙、木材等のコーティング塗料用途の場合は、本発明の組成物は、種々の金属材料、プラスチック材料、紙、木材等の被覆に適用でき、金属材料としては、例えば電気陽メッキ鋼板、チンフリースチール、アルミニウム等、プラスチック材料としては、例えばポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル樹脂及びABS樹脂等、例えばセルロースを主成分とする普通紙の他に、その表面がポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリカーボネートまたはポリイミド等で処理された紙等、例えばサクラ、アカガシ、シタン、カリン、マホガニー、ラワン、クワ、ツゲ、カヤ、キハダ、ホウ、カツラ、ケヤキ、クルミ、クス、ナラ、チーク、カキ、神代カツラ、神代スギ、クロガキ、コクタン、シマコクタン、トチ、カエデ、ヤナギ及びトネリコ等の天然木材をはじめ、合板、積層板、パーティクルボード及びプリント合板等の加工木材、並びにこれら天然または加工木材から製造される床材、家具類及び壁材等を挙げることができ、これらは板状でもフェイム状でもよい。本発明の組成物の基材表面上の膜厚も、使用する用途に応じて適宜選択すればよいが、好ましい膜厚としては $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ である。本発明の組成物の使用方法も特に限定されず、従来より知られた方法に従って行えばよく、例えば、ディッピング、フローコート、スプレー、バーコート、グラビアコート、ロールコート、ブレードコートまたはエアナイフコート等の方法により、塗工機械を使用して、基材表面上に本発明の組成物を塗布した後、活性エネルギー線を照射して硬化する方法等がある。活性エネルギー線としては、紫外線、X線及び電子線等が挙げられる。紫外線により硬化させる場合に使用できる光源としては、さまざまなものを使用することができ、例えば加圧あるいは高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプまたはカーボンアーク灯等が挙げられる。電子線により硬化させる場合には、種々の照射装置が使用でき、例えばコックロフトワルトシン型、バンデグラフ型または共振変圧器型等が挙げられ、電子線としては $50 \sim$

1000 eV のエネルギーを持つものが好ましく、より好ましくは 100 ~ 300 eV である。本発明では、安価な装置を使用できることから、組成物の硬化に紫外線を使用することが好ましい。本発明の組成物をプラスチック材料に塗工した後、必要に応じて、成形、印刷または転写等の加工を行うこともできる。成形を行う場合には、例えば本発明の組成物塗膜を有する基材を適当な温度に加熱した後、真空成形、真空圧空成形、圧空成形またはマット成形等の方法を用いて行う方法や、干渉縞等の凸凹形状を CD やレコードの複製のように、本発明の組成物塗膜上にエンボス成形する場合のような塗膜層のみの成形を行う方法等が挙げられる。印刷を行う場合は、塗膜上に通常の印刷機を使用し、通常の方法で印刷する。転写を行う場合は、例えばポリエチレンテレフタラートフィルムのような基材に本発明の組成物を塗布し、必要であれば前述の印刷やエンボス成形等を行い、接着層を塗布後、他の基材に転写する。

【0097】

接着剤用途の場合は、本発明の組成物の使用方法は、特に限定されず、ラミネートの製造において通常行われている方法に従えばよい。例えば、本発明の組成物を第 1 の薄層被着体に塗工し、必要に応じて乾燥させた後、これに第 2 の薄層被着体を貼り合わせ、活性エネルギー線の照射を行う方法等が挙げられる。ここで、薄層被着体の少なくとも一方は、プラスチックフィルムの必要がある。薄層被着体としては、プラスチックフィルム、紙または金属箔等が挙げられる。ここでプラスチックフィルムとは、活性エネルギー線を透過できるものをいい、膜厚としては使用する薄層被着体及び用途に応じて選択すればよいが、好ましくは厚さが 0.2 mm 以下である。プラスチックフィルムとしては、例えばポリ塩化ビニル樹脂やポリ塩化ビニリデン、セルロース系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS 樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び塩素化ポリプロピレン等が挙げられる。また、紙としては、模造紙、上質紙、クラフト紙、アートコート紙、キャストコート紙、純白ロール紙、パーチメント紙、耐水紙、グラシン紙及び段ボール紙等を挙げることができ。金属箔としては、例えばアルミニウム箔等を挙げる事ができる。薄層被着体に対する塗工は、従来知られている方

法に従えばよく、ナチュラルコーター、ナイフベルトコーター、フローティングナイフ、ナイフオーバーロール、ナイフオンブランケット、スプレー、ディップ、キスロール、スクイズロール、リバーズロール、エアブレード、カーテンフローコーター及びグラビアコーター等の方法が挙げられる。また、本発明の組成物の塗布厚さは、使用する薄層被着体及び用途に応じて選択すればよいが、好ましくは $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。活性エネルギー線としては、紫外線、X線及び電子線等が挙げられる。紫外線により硬化させる場合に使用できる光源としては、さまざまなものを使用することができ、例えば加圧あるいは高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプまたはカーボンアーク灯等が挙げられる。電子線により硬化させる場合には、使用できるEB照射装置としては公知のものが用いられる。電子線により硬化させる場合には、種々の照射装置が使用でき、例えばコックロフトワルトシン型、バンデグラフ型または共振変圧器型等が挙げられ、電子線としては $50 \sim 1000 \text{ eV}$ のエネルギーを持つものが好ましく、より好ましくは $100 \sim 300 \text{ eV}$ である。本発明では、安価な装置を使用できることから、組成物の硬化に紫外線を使用することが好ましい。

【0098】

光学的立体造型用途の場合は、本発明の組成物の任意の表面に、エネルギー線を照射し、組成物のエネルギー線照射表面を硬化させて所望の厚さの硬化層を形成し、硬化層上に前述の活性エネルギー線硬化組成物をさらに供給して、これを同様に硬化させて前述の硬化層と連続した硬化層を得る積層操作を行い、この操作を繰り返すことによって三次元の立体物を得る。さらに図を参照して具体的に説明すると、図1に示すように、NCテーブル2を組成物5中に位置させ、テーブル2上に所望ピッチに相当する深度の未硬化組成物層を形成する。次にCADデータを元に制御部1からの信号に従って光学系3を制御してレーザー4からのレーザー光線6を未硬化組成物表面に走査照射して第1硬化層7を得る（図2参照）。次に制御部1からの信号に従ってNCテーブル2を降下させ、第1硬化層7上にさらに所望ピッチに相当する深度の未硬化組成物層を形成する（図3参照）。同様にレーザー光線6を走査照射して第2硬化層8を得る（図4参照）。以下

同様にして積層する。

【0099】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0100】

実施例 1

〔活性エネルギー線硬化組成物 1～10 の作製〕

表 1 に示す光カチオン重合開始剤以外の材料を共にサンドミルに入れて分散を 4 時間行い、活性エネルギー線硬化組成物原液を得た。次いで光カチオン重合開始剤を該原液に加え、光カチオン重合開始剤が溶解するまで、穏やかに混合させた後、これをメンブランフィルターで加圧濾過し、本発明の活性エネルギー線硬化組成物 1～10 を得た。

【0101】

表中の各化合物を下記に示す。数字は質量部を表す。

顔料

P 1：粗製銅フタロシアニン（東洋インク製造社製「銅フタロシアニン」）、250 部、塩化ナトリウム 2500 部及びポリエチレングリコール（東京化成社製「ポリエチレングリコール 300」）160 部をスチレン製 1 ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、3 時間混練した。次に、この混合物を 2.5 L の温水に投入し、約 80℃ に加熱しながらハイスピードミキサーで約 1 時間攪拌しスラリー状とした後、濾過、水洗を 5 回繰り返して塩化ナトリウム及び溶剤を除き、次いでスプレードライにより乾燥して処理済み顔料を得た。

【0102】

オキセタン化合物

O X T 2 2 1：オキセタン環含有化合物（東亜合成社製）

オキシラン化合物

C E L 2 0 0 0：エポキシ化合物（ダイセル化学社製）

ビニルエーテル化合物

D V E - 3：トリエチレングリコールジビニルエーテル（I S P 社製）

顔料分散剤

ソルスパーズ 32000: 脂肪族変性系分散剤 (ゼネカ社製)

光カチオン重合開始剤

SP-1: トリフェニルスルホニウム塩 (旭電化社製)

SP-2: トリフェニルスルホニウム塩 (旭電化社製)

SP-3: トリフェニルスルホニウム塩 (旭電化社製)

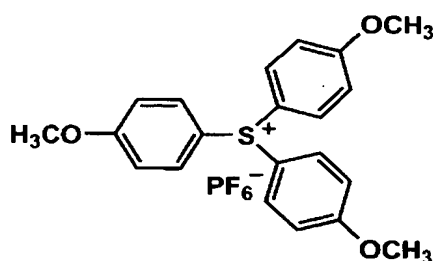
エポキシ化合物

セロキサイド 3000 (分子量 168、ダイセル化学製)

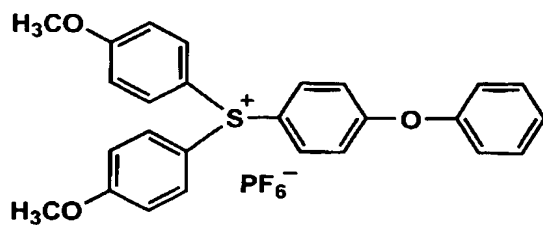
【0103】

【化14】

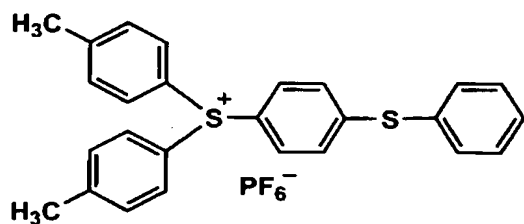
SP-1



SP-2



SP-3



【0104】

【表 1】

組成物 No.	P1 添加量	エポキシ化合物			0XT221 添加量	CEL2021P 添加量	DVE-3 添加量	光カチオン重合開始剤		備考
		種類	分子量	添加量				種類	添加量	
1	5	例示化合物9	338	15	65	—	10	SP-1	5	本発明
2	5	例示化合物12	352	20	70	—	—	SP-1	5	本発明
3	5	例示化合物17	380	20	70	—	—	SP-2	5	本発明
4	5	例示化合物31	340	20	70	—	—	SP-2	5	本発明
5	—	例示化合物35	366	10	70	10	—	SP-3	10	本発明
6	5	セロキシイド3000	168	15	65	—	10	SP-1	5	比較例
7	5	セロキシイド3000	168	20	70	—	—	SP-1	5	比較例
8	5	セロキシイド3000	168	20	70	—	—	SP-2	5	比較例
9	5	セロキシイド3000	168	20	70	—	—	SP-2	5	比較例
10	—	セロキシイド3000	168	10	70	10	—	SP-3	10	比較例

【0105】

〔活性エネルギー線硬化組成物の評価〕

活性エネルギー線硬化組成物（以下、組成物ともいう）の原材料であるエポキ

シ化合物及び作製した活性エネルギー線硬化組成物について下記のようにして評価を行った。

【0106】

(エポキシ化合物の安全性)

インクが皮膚に付着した場合の刺激性を下記の基準で評価した。

【0107】

○：皮膚に付着してもほとんど変化しない

△：皮膚に付着すると発赤する

×：皮膚に付着すると水泡ができる

(組成物の安定性)

組成物を 25℃で 1 ヶ月保存後の分散状態を目視及び粘度変化により下記の基準で評価した。

【0108】

○：沈殿物の発生が認められず、粘度の変化なし

△：沈殿物の発生が認められず、粘度が増加

×：沈殿物の発生が認められる。

【0109】

(組成物の安全性)

組成物が皮膚に付着した場合の刺激性を下記の基準で評価した。

【0110】

○：皮膚に付着してもほとんど変化しない

△：皮膚に付着すると発赤する

×：皮膚に付着すると水泡ができる

(硬化性)

以下の 5 種類の方法により硬化を行い、指触によりタックがなくなるまでの露光エネルギーを測定した。露光エネルギーは少ないほど硬化性がよい。露光エネルギーは相対値で示す。

【0111】

〈硬化法 1〉

組成物を、厚さ 0.8 mm、幅 50 mm、長さ 150 mm の大きさのボンデライト鋼板上に 10 μ m の厚さで塗工し、これを 80 W/cm、集光型の高圧水銀ランプの下から 10 cm 位置で、水銀ランプの下を通過させ硬化させた。

【0112】

〈硬化法 2〉

組成物を、透明なポリカーボネート板上に 10 μ m の厚さで塗工した以外は、硬化法 1 と同様に硬化させた。

【0113】

〈硬化法 3〉

組成物を、表面処理された膜厚 30 μ m の 2 軸延伸ポリプロピレンフィルム上に、ロールコータを用いて、上記組成物を 1.0 g/m² の塗工量で塗布し、この上に厚さ 20 μ m の表面処理無延伸ポリプロピレンフィルムを圧着させた後、硬化法 1 と同様に硬化させた。

【0114】

〈硬化法 4〉

組成物を、アート紙上に 10 μ m の厚さで塗工した後、硬化法 1 と同様に硬化させた。

【0115】

〈硬化法 5〉

組成物を入れる容器を載せた 3 次元 NC（数値制御）テーブル、Ar レーザー（波長 333、351、364 nm）と光学系及びパーソナルコンピュータを中心とした制御部からなる立体造形実験システムを用いて、この組成物から 0.1 mm ピッチで積層して CAD による設計寸法において幅 100 mm、長さ 100 mm、厚さ 10 mm の立体造形物を得た。

【0116】

（膜強度）

25℃、45%RH で硬化した膜の強度を爪の引っ掻き試験で測定し、下記の基準により膜強度の評価を行った。

【0117】

○：引っ掻いても膜が全く取れない

△：強く引っ掻くと膜が若干取れる

×：引っ掻くと簡単に膜が取れてしまう

(耐溶剤性、耐水性)

膜強度の評価と同様にして作製した試料を、50℃のアルコール、温水に10秒間漬けた後、画像の破損、収縮具合を以下の基準により目視評価し、それぞれ耐溶剤性、耐水性とした。

【0118】

○：変化なし

△：僅かに破損、収縮が生じる

×：明らかに破損、収縮が生じる

評価の結果を表2に示す。

【0119】

【表 2】

組成物 No.	安全性		安定性	硬化法 No.	硬化性			膜強度	耐溶剤性	耐水性
	エポキシ 化合物	組成物			25℃、 45%RH	25℃、 85%RH	35℃、 85%RH			
1	○	○	○	1	50	50	100	○	○	○
2	○	○	○	2	50	50	100	○	○	○
3	○	○	○	3	50	50	100	○	○	○
4	○	○	○	4	50	50	100	○	○	○
5	○	○	○	5	30	30	70	○	○	○
6	×	△	×	1	200	500	1000	△	×	△
7	×	△	×	2	200	500	1000	△	×	△
8	×	△	×	3	200	500	1000	△	×	△
9	×	△	×	4	200	500	1000	△	×	△
10	×	△	×	5	100	300	500	△	×	△

【0120】

表 2 より、活性エネルギー線硬化組成物の原材料であるエポキシ化合物及び活性エネルギー線硬化組成物の安定性及び安全性、硬化性、膜強度、耐溶剤性、耐水性について、本発明が比較に対し優れていることが明らかである。

【0121】

【発明の効果】

本発明により、エポキシ化合物及びエネルギー線硬化型組成物の安全性及び安定性が高く、高湿度下でも光硬化性に優れ、硬化膜の強度が強靱で、耐溶剤性及び耐水性が良好である活性エネルギー線硬化組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

光学的立体造形システムにおいて、未硬化組成物層を形成する工程を示す説明図である。

【図 2】

光学的立体造形システムにおいて、第 1 硬化層を得る工程を示す説明図である。

【図 3】

光学的立体造形システムにおいて、第 1 硬化層上にさらに未硬化組成物を形成する工程を示す説明図である。

【図 4】

光学的立体造形システムにおいて、第 2 硬化層を得る工程を示す説明図である。

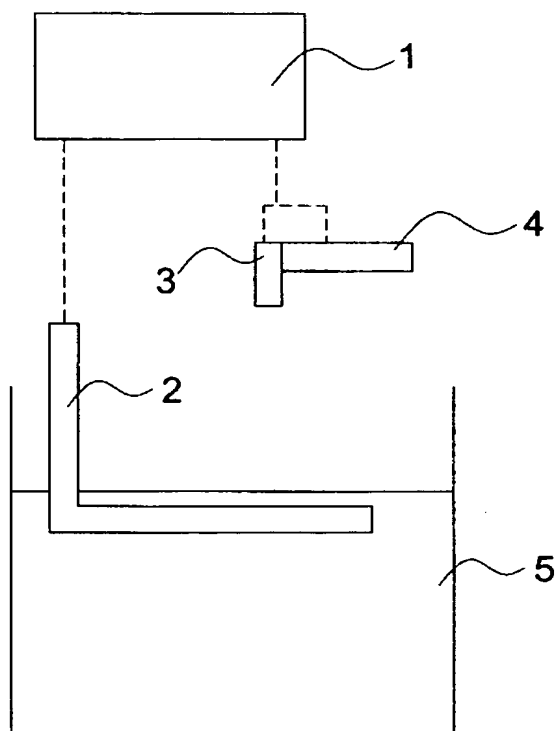
【符号の説明】

- 1 制御部
- 2 NC テーブル
- 3 光学系
- 4 レーザー
- 5 樹脂
- 6 レーザー光線
- 7 第 1 硬化層
- 8 第 2 硬化層

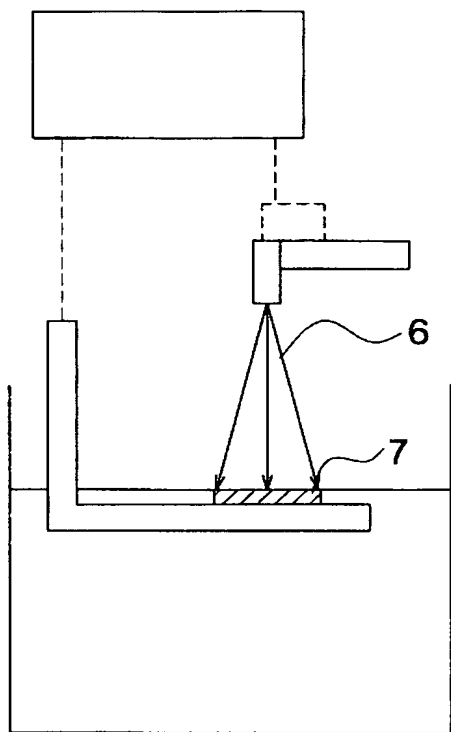
【書類名】

図面

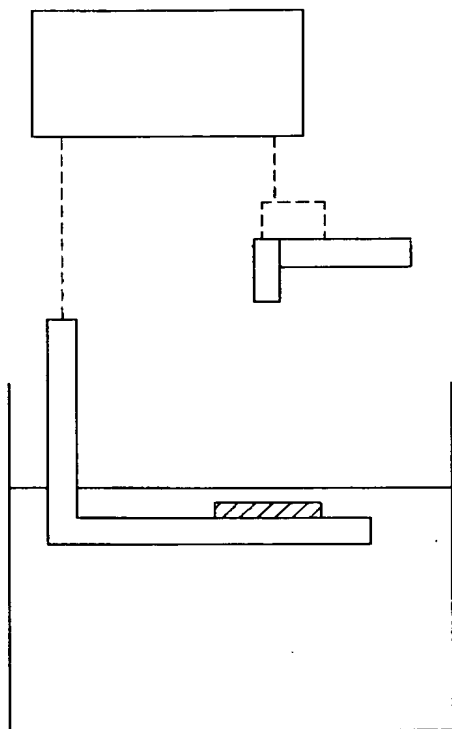
【図 1】



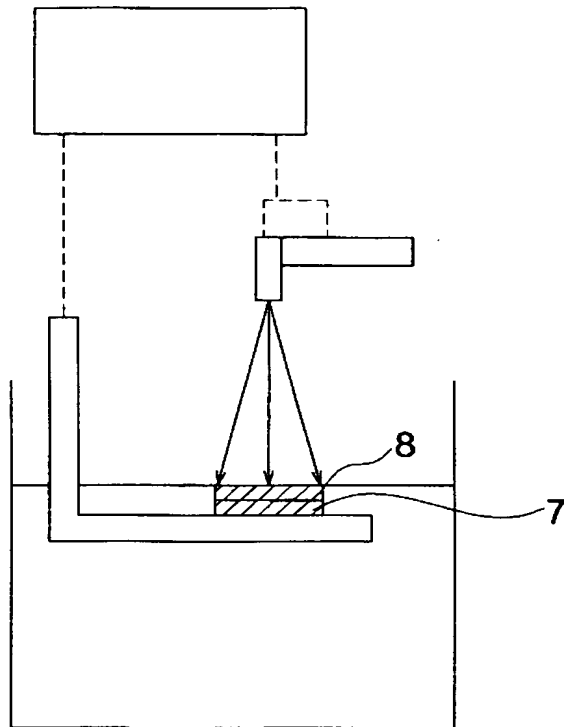
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

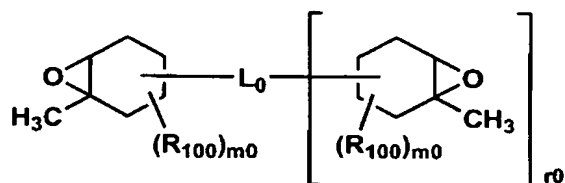
【要約】

【課題】 エポキシ化合物及びエネルギー線硬化型組成物の安全性及び安定性が高く、高湿度下でも光硬化性に優れ、硬化膜の強度が強靱で、耐溶剤性及び耐水性が良好である活性エネルギー線硬化組成物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式（１）で表されるエポキシ化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化組成物。

【化１】

一般式(1)



（式中、 R_{100} は置換基を表し、 m_0 は0～2を表す。 r_0 は1～3を表す。 L_0 は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでもよい炭素数1～15の $r_0 + 1$ 価の連結基または単結合を表す。）

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 0 0 3 8 5
受付番号	5 0 3 0 1 2 1 4 6 6 8
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 7 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 7月23日

特願 2 0 0 3 - 2 0 0 3 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社